



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第3508788号  
(P3508788)

(45) 発行日 平成16年3月22日 (2004.3.22)

(24) 登録日 平成16年1月9日 (2004.1.9)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

G 0 3 F 7/027

識別記号

5 1 3

5 0 2

7/00

5 0 2

7/031

7/038

5 0 1

F I

G 0 3 F 7/027

5 1 3

5 0 2

7/00

5 0 2

7/031

7/038

5 0 1

請求項の数 2 (全 11 頁)

(21) 出願番号

特願平7-68900

(22) 出願日

平成7年3月3日 (1995.3.3)

(65) 公開番号

特開平7-295218

(43) 公開日

平成7年11月10日 (1995.11.10)

審査請求日

平成14年2月5日 (2002.2.5)

(31) 優先権主張番号

特願平6-58378

(32) 優先日

平成6年3月4日 (1994.3.4)

(33) 優先権主張国

日本 (J P)

(73) 特許権者 303046314

旭化成ケミカルズ株式会社

東京都千代田区有楽町一丁目1番2号

(72) 発明者

富田 宏朗

静岡県富士市鰐島2番地の1 旭化成工

業株式会社内

(72) 発明者

小林 孝

静岡県富士市鰐島2番地の1 旭化成工

業株式会社内

(72) 発明者

坂田 禮彦

静岡県富士市鰐島2番地の1 旭化成工

業株式会社内

(74) 代理人

100075498

弁理士 野崎 鉄也

審査官

前田 佳与子

最終頁に続く

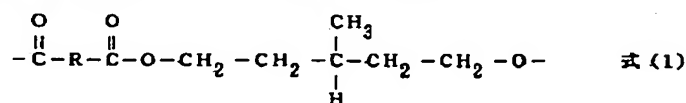
(54) 【発明の名称】 レリーフ形成用液状感光性樹脂組成物

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ウレタン結合を介して連結された複数のジオールセグメントから成り、両末端にエチレン型付加重合性不飽和基を有し、該複数のジオールセグメントが少なくとも1つのポリエステルジオールセグメントと少なくとも1つのポリエーテルジオールセグメントから成る不飽和ポリウレタンプレポリマー100重量部と、

(B) エチレン型不飽和付加重合性モノマー5~20\*



2

\* 0重量部と、

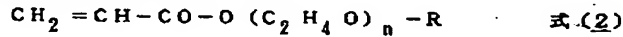
(C) 成分(A)と成分(B)の全重量に対し0.01~10重量%の光重合開始剤とから成る液状感光性樹脂組成物において、前記プレポリマーの少なくとも1つのポリエステルジオールセグメントと少なくとも1つのポリエーテルジオールセグメントの重量比が1:3~4:1の範囲内にあり、且つ該少なくとも1つのポリエステルジオールセグメントのそれぞれが、下記式(1)【化1】

(但し、Rは2価の脂肪族基または2価の芳香族基を表

わす)で表される単位の数2よりなるポリエステ

ルジオールセグメントであることを特徴とするレリーフ構造体形成用液状感光性樹脂組成物。

【請求項 2】 エチレン型不飽和付加重合性モノマーが\*



(但し、Rは炭素数 2～22 個の直鎖或いは分岐のアルキル基を表し、nは 1～20 の範囲内の整数を表わす) で表されるアクリレートモノマーを含有し、該アクリレートモノマーの量が (A) 成分のポリウレタンプレポリマー 100 重量部当り 17 重量部～65 重量部の範囲内であることを特徴とする請求項 1 記載のレリーフ構造体形成用液状感光性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はレリーフ形成用液状感光性樹脂に関し、特にフレキソ印刷版の製造に用いる液状感光性樹脂に関するものであって、製版する際にレリーフにトンネル現象が発生しにくい液状感光性樹脂を提供するものである。

【0002】

【従来の技術】段ボール印刷、フィルム印刷などのフレキソ印刷には従来のゴム版に変わって感光性樹脂版が用いられるようになって久しい。このような感光性樹脂版の作製には、(1)レリーフにならない非画像部の樹脂の回収再利用が可能なることから経済性に優れていること、(2)水系の洗浄液で現像できるので作業環境に優れていること等の理由から光照射前の状態が液状である液状感光性樹脂が多用されている。このような液状感光性樹脂は、通常製版装置により画像形成露光工程、現像工程、後露光工程及び乾燥工程を経て、所望の印刷版とされる。

【0003】フレキソ印刷用途に用いられる液状感光性樹脂は液状感光性樹脂としての低粘度、貯蔵安定性、良版画像再現性、良水溶液現像性といった性能及び液状感光性樹脂から製版工程を経て得られる印刷版が具備すべき高反発弾性、高機械的強度、インキ耐性、印刷インキ受理転移性といった性能が要求される。特に段ボール印刷用印刷版に求められる重要な性能の 1 つに反発弾性があり、より高い反発弾性が要求される。

【0004】そして機械的物性間のバランスがとりやすいこと且つ耐光性に優れていることなどから、両末端にエチレン型付加重合性不飽和基を有するポリエステルポリエーテルポリウレタンプレポリマーをベースとした液状感光性樹脂 (例えば特公昭 52-7761 号公報、特開平 4-95959 号公報参照) がよく用いられている。

【0005】ところが前記ポリエステルポリエーテルポリウレタンプレポリマーをベースとした液状感光性樹脂を用いて印刷版を作製する場合、(1)未硬化回収レジ

\* 下記式 (2)  
【化 2】

ンの回収比率を上げるため、(2)版の軽量化を図るため、また(3)印刷物の地汚れの心配をなくするためレリーフ深度を深くすることが図られている。その場合、特に同一のベタ状レリーフにその両末端が結合し且つ全体がベタ状レリーフの近傍 (1cm 以内) にある比較的細い線状レリーフ (線幅 100～500 μ) において、レリーフの上下方向の中間位ないし底部 (床部形成層 (バック層)) 近辺に貫通孔が発生する異常現象、すなわちトンネル現象を生じることがある (図 1 参照)。レリーフ深度が 1.5 mm 近辺以上になるとトンネル現象が発生しやすくなり、2.0 mm 近辺以上になるとトンネル現象の発生がより頻繁に見られるようになる為、後述するような実用上の問題をきたしてくる。

【0006】図 1 は、トンネル現象の生じたレリーフを有する印刷版の 1 例を示す平面図及び断面図であって、ベタ状レリーフ 1 と、両末端が 1 に結合し且つ全体がベタ状レリーフの近傍にある様な細い線状レリーフ 2 が示されている。2 にはトンネル現象によって貫通孔 3 が生じている。4 は正常な細い線状レリーフ、5 は支持体、6 は床部形成層 (バック層) である。また 7 はレリーフ深度を示している。このようなトンネル現象の生じた印刷版をそのまま印刷に供すると、印圧がこの貫通孔を有するレリーフには充分にかからない為インキの受理性及び転移性が不充分になったり、あるいは印刷中にこのレリーフ部が欠落したりするなどの問題が生じる。

【0007】このようなトンネル現象の発生を抑制する為には、画像形成露光時間を長くすればよいが、この方法ではスクリーン暗部 (シャドウ部) や白抜き画像や複雑な文字などがオーバー露光となり、白抜き線の埋まりや文字の太りなどを引き起こし版画像品質が低下するという問題が生じる。

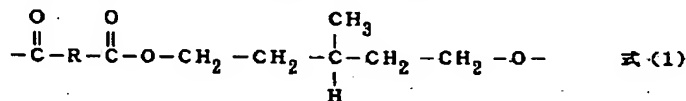
【0008】また、このようなポリエステルポリエーテルポリウレタンプレポリマーをベースとする液状感光性樹脂に特定の不飽和アミン化合物を含有させトンネル現象を抑制する方法も提案されている (特開平 3-157657 号公報) が、この方法によればトンネル現象の発生を抑制することができるが、少なからずアミン臭が発生し換気設備の充分でない作業場で製版作業を行なう場合には作業環境が悪化する。また、不飽和アミン化合物の添加により液状感光性樹脂の貯蔵中の粘度低下が促進されることになり、製版工程での版の厚み精度を維持することが困難になるなどの問題を起こすことがあった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、この

$\{0010\}$ 

【0011】すなわち、本発明は、(A) ウレタン結合を介して連結された複数のジオールセグメントから成\*



【0016】また、本発明の液状感光性樹脂組成物が、ポリエステルセグメントにジオールに基づく単位として式(1)で表される構造単位を有していることによって、フレキシ印刷版製造用の液状感光性樹脂として具備すべき低粘度性、貯蔵安定性といった性能や、フレキシ

(C) 成分(A)と成分(B)の全重量に対し0.01~10重量%の光重合開始剤とから成る液状感光性樹脂組成物において、前記プレポリマーの少なくとも1つのポリエステルジオールセグメントと少なくとも1つのポリエーテルジオールセグメントの重量比が1:3~4:1の範囲内にあり、且つ該少なくとも1つのポリエステルジオールセグメントのそれぞれが、下記式(1)

【0012】

【化3】

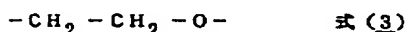
【0019】本発明の不飽和ポリウレタンポリマーのポリエーテルセグメントを与えるポリエーテルジオールとしては公知の、例えばポリオキシエチレングリコール（PEG）、ポリオキシプロピレングリコール（PP

7

G)、ポリオキシエチレン-オキシプロピレンランダムまたはブロック共重合体ジオール、ポリオキシテトラメチレングリコール (PTMG)、ポリオキシエチレン-オキシテトラメチレンランダムまたはブロック共重合体ジオール、ポリオキシプロピレン-オキシテトラメチレンランダムまたはブロック共重合体ジオールなどが使用される。なかでも、ポリエーテルセグメントが式 (3)

【0020】

【化4】



で表されるオキシエチレン基を不飽和ポリウレタンプレポリマーに対し5重量%以上含んでいると、現像工程において良好な未硬化樹脂の洗浄性が得られる。しかしながら、40重量%を超えてくるとフレキソ印刷版として必要とされる耐アルコール・水性インキ性が低下するので40重量%以下がよい。より好ましい範囲としては7~30重量%である。

【0021】式 (3) で表されるオキシエチレン基が含まれているポリエーテルセグメントを与えるポリエーテルジオールの具体的な例としては、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシエチレン-オキシプロピレンランダムまたはブロック共重合体ジオール、ポリオキシエチレン-オキシテトラメチレンランダムまたはブロック共重合体ジオールなどが挙げられる。

【0022】本発明の不飽和ポリウレタンプレポリマーのポリエステルセグメントとポリエーテルセグメントの比率は、重量比で1:3~4:1の範囲内である。この範囲内においては、製版する際レリーフにトンネル現象が発生しにくく、製版工程を経て得られる印刷版の耐久性が優れたものになる。また、フレキソ印刷に必要なとされる機械的強度の高い版が得られ、版の耐光性も優れる。さらに製版する際現像工程における未硬化樹脂現像性も良好である。重量比が1:3より小さいと機械的強度の高い版が得られにくくなり、また版の耐光性も低下する。一方、重量比が4:1より大きいと未硬化樹脂現像性が低下する。より好ましい比率は、重量比で1:2~3:1の範囲内である。

【0023】ポリエステルセグメント及びポリエーテルセグメントの大きさについては、ウレタン反応の制御の容易さや、得られる液状感光性樹脂の粘度とそれから得られる版の機械的物性とのバランスの点から、通常数平均分子量500~5,000の範囲のものが用いられる。ここでいう数平均分子量とはGPC法によるポリスチレン換算数平均分子量のことである。

【0024】本発明の不飽和ポリウレタンプレポリマーは前記ポリエステルセグメント及びポリエーテルセグメントがそれぞれウレタン結合を介して連結された構造を有しているが、この連結に用いられるジイソシアナート

8

としては、イソシアナート基を2個有する公知の芳香族、脂肪族、脂環族ジイソシアナートが用いられる。

【0025】例えば4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナート (MDI)、p-フェニレンジイソシアナート、2,4-トリレンジイソシアナート (2,4-TDI)、2,6-TDI、2,4-TDI/2,6-TDI混合品、1,5-ナフタレンジイソシアナート (NDI)、トリレンジイソシアナート (TODI)、ヘキサメチレンジイソシアナート (HMDI)、イソホロンジイソシアナート (IPDI)、トリメチルヘキサメチレンジイソシアナート (TMDI) 等が挙げられる。これらのジイソシアナートの中で通常TDI、HMDI、IPDIが好ましく用いられる。また、形成されるレリーフ体の黄変を嫌う場合には非芳香族系のジイソシアナートを用いることが好ましい。

【0026】本発明の不飽和ポリウレタンプレポリマーは両末端にエチレン型付加重合性不飽和基を有しているが、この不飽和基の導入方法については特に制限はなく、従来公知の方法の中から任意の方法を選択して用いることができる。例えば、ポリエステルセグメントとポリエーテルセグメントとをジイソシアナートで連結する際、得られるプレポリマー前駆体の両末端をイソシアナート基にしておき、これにヒドロキシル基などの活性水素をもつ官能基とエチレン型付加重合性不飽和基を同時に有する化合物を反応させることにより、プレポリマーの両末端にエチレン型付加重合性不飽和基を容易に導入することができるし、あるいは該プレポリマー前駆体の両末端をヒドロキシル基にしておき、これにヒドロキシル基と反応しうる官能基、例えばカルボキシル基、イソシアナート基、エポキシ基などと、エチレン型付加重合性不飽和基を同時に有する化合物を反応させることによっても、プレポリマーの両末端にエチレン型付加重合性不飽和基を導入することができる。

【0027】エチレン型付加重合性不飽和基の導入に用いられるヒドロキシル基などの活性水素をもつ官能基とエチレン型付加重合性不飽和基を同時に有する化合物 (以下不飽和基導入用化合物という) としては、例えば2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、ポリオキシプロピレングリコールモノ (メタ) アクリレート (分子量300~1,000)、ポリオキシエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート (分子量300~1,000)、グリコール酸とグリシジル (メタ) アクリレートとの1:1付加反応生成物、グリセリン酸とグリシジル (メタ) アクリレートとの1:1付加反応生成物、グリセリンジ (メタ) アクリレートなどが挙げられる。

【0028】本発明の不飽和ポリウレタンプレポリマーは数平均分子量が5,000~30,000の範囲のものが通常用いられる。数平均分子量が5,000以下であるとフレキソ印刷に必要なとされるショアA硬度が40

10

20

30

40

50

前後の柔らかさと充分な引張強伸度を持つ版が得られないし、数平均分子量が30,000以上であると液状感光性樹脂としての粘度が高くなりすぎて製造や製版時の取り扱いが難しくなる。

【0029】本発明で用いるエチレン型付加重合性モノマーとしては、種々の公知のモノマーを用いることができる。エチレン型付加重合性モノマーの総量は、不飽和ポリウレタンプレポリマー100重量部当り5~200重量部の範囲内である。5重量部より少ないと液状感光性樹脂の粘度が高くなり、得られる印刷版の硬度と引張強伸度のバランスが取り難くなる。また、200重量部を超えると光硬化の際の硬化収縮が大きくなり得られる印刷版の厚み精度が悪くなり好ましくなくなる。また得られる印刷版の硬度と引張強伸度のバランスが取り難くなる。液状感光性樹脂の製版装置における作業性及び硬度と引張強伸度のバランスの点から、エチレン型付加重合性モノマーの総量は不飽和ポリウレタンプレポリマー100重量部当り15~85重量部の範囲内であることがより好ましい。

【0030】このようなエチレン型付加重合性モノマーとしては、アクリル酸やメタクリル酸などの不飽和カルボン酸又はそのエステル（例えばアルキル、シクロアルキル、ハロゲン化アルキル、アルコキシアルキル、ヒドロキシアルキル、アミノアルキル、テトラヒドロフルフリル、アリル、グリシジル、ベンジル、フェノキシアクリレート及びメタクリレート；\*



で表されるアクリルモノマーを前記不飽和ポリウレタンプレポリマー100重量部当り17重量部~65重量部の範囲内で含有させるのがよい。17重量部より少ないと反発弾性の大幅な向上が達成されない。また65重量部を超えると版の再現性能及び機械的強度が低下する。

【0033】式(2)中のnはオキシエチレン基の繰返し数を表し、1から20の範囲内である。nの数が増える程、概ねより高い反発弾性を与える。しかしnが大きくなってくるとモノマーとしての役割の1つである液状樹脂の粘度低下効果（希釈効果）が弱まり且つ印刷版の耐フレキソ水性インキ性が低下するためこの観点からnは20を越えないのがよい。反発弾性、希釈効果、耐インキ性のバランスよりnが2から10の範囲が好ましい。

【0034】Rは炭素数2~22のアルキル基である。アルキル基は直鎖状或いは分岐していてもよい。このようなアルキル基としてはエチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、オクチル基、イソオクチル基、デシル基、イソデシル基、2-エチルヘキシル基などを挙げることが出来る。アルキル基の炭素数が1のメチル基の場合は得られる印刷版の水性インキに対する耐性が低い

\*アルキレングリコール又はポリオキシアルキレングリコールのモノ又はジアクリレート及びメタクリレート；トリメチロールプロパントリアクリレート及びメタクリレート；ペンタエリトリットテトラアクリレート及びメタクリレートなど）、アクリルアミド、メタクリルアミド又はその誘導体（例えばアルキル基やヒドロキシアルキル基でN-置換又はN, N'-置換したアクリルアミド及びメタクリルアミド；ジアセトンアクリルアミド及びメタクリルアミド；N, N'-アルキレンビスアクリルアミド及びメタクリルアミドなど）、アリル化合物（例えばアリルアルコール、アリルイソシアナート、ジアリルフタレート、トリアリルシアヌレートなど）、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸又はそのエステル（例えばアルキル、ハロゲン化アルキル、アルコキシアルキルのモノ又はジマレエート及びフマレートなど）、その他の不飽和化合物（例えばスチレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルピロリドンなど）が挙げられる。前記エチレン型付加重合性モノマーは単独でも、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0031】また、フレキソ段ボール印刷においては印刷中の版への紙粉（段ボールの切り屑）の付着の問題からより反発弾性の高い版が求められているが、この観点からはエチレン型付加重合性モノマーとして式(2)

【0032】

【化5】

で好ましくない。アルキル基の炭素数が22を越えると液状樹脂に対する希釈効果が低いものになってしまうので好ましくなくなる。さらに好ましくは2~14の範囲がよい。

【0035】式(2)で表されるアクリルモノマーの具体的な例としてはエチレングリコールエチルエーテルアクリレート、エチレングリコールブチルエーテルアクリレート、ジエチレングリコール2-エチルヘキシルエーテルアクリレート、ナノエチレングリコールラウリルエーテルアクリレート、トリエチレングリコールヘキシルエーテルアクリレートなどを挙げることができる。これらのものは単独で或いは2種以上を組み合わせ用いられる。

【0036】反発弾性は落球法により測定され温度20℃において7mm厚のサンプル版の上方30cmの高さから直径8mmの鉄球を版上に自然落下させ、この鉄球が跳ね返る高さxcmを測定し、反発弾性(%) = 100(x/30)の式より求められる。この際サンプル表面にべとつきがある場合は、それによって測定値が変わるので、表面をタルクなどでパウダリング処理したのち測定する。

11

【0037】本発明で用いる光重合開始剤としては、従来公知の化合物の中から任意のものを選択して用いることができる。このような光重合開始剤としては、例えば、ベンゾインやベンゾインエチルエーテル、ベンゾイン-*n*-プロピルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテルなどのベンゾインアルキルエーテル類、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、ベンゾフェノン、ベンジル、ジアセチル、ジフェニルスルフィド、エオシン、チオニン、9,10-アントラキノン、2-エチル-9,10-アントラキノンなどが挙げられる。これらの光重合開始剤はそれぞれ単独で用いてもよいし2種以上を組み合わせ用いてもよい。その添加量は、不飽和ポリウレタンプレポリマーとエチレン型付加重合性モノマーの全量に対して0.01~10重量%の範囲内である。

【0038】本発明の液状感光性樹脂には、用途や目的に応じて熱重合禁止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、染料、顔料、滑剤、無機充填剤、界面活性剤などを添加することができる。

【0039】本発明の液状感光性樹脂を用いて凸版印刷用版を製造する工程の好適な1例について説明する。

1) 下部光源よりの活性光線を透過するガラス板上にネガフィルムを置き、薄い保護フィルムでカバーした後、その上に本発明の液状感光性樹脂を流し、これを一定の版厚でスキージしながら支持体となるベースフィルムを貼り合わせる成形工程、2) 上部光源によって支持体側から短時間の露光を行い、版の支持体側全面に均一な薄い樹脂層すなわち床部形成層を析出させるバック露光工程、3) 下部光源よりネガフィルムの透明部を通して画像形成露光を行なうレリーフ形成露光工程、4) 未硬化樹脂を除去洗浄する現像工程、5) 水中に現像済みの版全体を浸漬し、活性光線を照射して不完全硬化部を十分に硬化したのち乾燥する水中後露光及び乾燥工程を順次行なうことにより凸版印刷版を製造することができる。

【0040】硬化版の厚みが4mm以上の場合には、レリーフ露光工程の前に、上部光源によって支持体側から選択的に露光し、予めレリーフの基礎となる土台(シェルフ部)を形成させるマスキング露光を行うことが望ましい。この場合は、例えば、成形工程、マスキング露光工程、レリーフ形成露光工程、バック露光工程、現像工程、水中後露光工程及び乾燥工程を順次行なうことにより凸版印刷版を製造することができる。

【0041】前記製版工程において露光に用いられる活性光線源としては、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、紫外線蛍光灯、カーボンアーク灯、キセノンランプなどが挙げられる。またレリーフ像を形成するために用いられる透明画像担体としては、銀塩像による写真製版用のネガまたはポジフィルムが主に用いられる。未硬化樹脂の洗浄液としては、例えば水、アルカリ水溶液、界面活性剤水溶液などが挙げられる。

12

【0042】本発明のレリーフ形成用の液状感光性樹脂組成物はフレキソ印刷版製造用以外にも、上記のフレキソ印刷版と同様の工程を経て、押捺感やインキの受理転移性に優れたスタンプ印版などの直接製版に使用することができる。

【0043】

【実施例】次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

【0044】製造例1 不飽和ポリウレタンプレポリマーAの製造

ポリ(3-メチル-1,5-ペンタンジオールアジベート)ジオール(水酸基価37.40)0.13molとポリオキシエチレン(EO)-オキシプロピレン(PO)ブロック共重合体ジオール(EO/POモル比1/4、水酸基価44.88)0.48molと触媒としてジブチル錫ジラウレート(以下BTDLと略記する)0.09gを反応容器に入れよく混合した。そこにトリレンジシシアナート(2,4-体/2,6-体モル比率4/1、以下TDIと略記する)0.72molを添加し、良く攪拌してから外温を40℃から80℃に昇温し、そのまま約5時間反応させたのち不飽和基導入用化合物であるポリ(オキシプロピレン)グリコールモノメタクリレート(分子量380)を0.93mol添加しよく攪拌した。

【0045】約2時間反応させたところで反応を止め、不飽和ポリウレタンプレポリマーAを得た。この不飽和ポリウレタンプレポリマーは化学量論量を超える過剰な不飽和基導入用化合物を含んでいる。この不飽和ポリウレタンプレポリマーの数平均分子量 $M_n$ は下記のGPC法(\*1)により測定した結果約 $2.3 \times 10^4$ であった。また、不飽和ポリウレタンプレポリマー中の、ジオールに基づく単位として式(1)で表される構造単位を含有しているポリエステルセグメント(以下ポリエステルセグメントaという)とポリエーテルセグメントの重量比率は下記の方法(\*2)で求めた結果1:3であった。

【0046】(\*1)GPC法によるポリスチレン換算数平均分子量の測定条件は次の通りであった。

(1)カラム:ポリスチレンゲルカラム TSK GEL GMHXL (7.8mm×300mm、東ソー株式会社製)2本。(2)溶媒:THF(水の少量添加を行わない)。(3)流量:1.0ml/min。(4)試料濃度:0.4~0.5%。(5)検量線作成:濃度は試料濃度の約1/2程度。(6)有効数字:二桁で表示。

(7)検出基:RI(示差屈折計)。(8)標準ポリスチレン:数平均分子量範囲は $5.00 \times 10^3 \sim 1.26 \times 10^6$ 。(9)GPC装置:高速GPC HLC-8020(東ソー株式会社製)。

【0047】(\*2)まずGPCを用いて下記のGPC条件で不飽和ポリウレタンプレポリマーの製造時に加え



た化学量論量を超える過剰な不飽和基導入用化合物を取り除き、不飽和ポリウレタンプレポリマーを分離・精製した。次に精製した不飽和ポリウレタンプレポリマー約 35mg を重水素化クロロホルム 1ml (テトラメチルシラン 0.01% を含む) に溶解し、下記の NMR 条件で<sup>1</sup>H-NMR 解析を行なった。得られた<sup>1</sup>H-NMR スペクトルから不飽和ポリウレタンプレポリマーを構成しているポリエステルセグメント、ポリエーテルセグメント、ジイソシアナート残基及び不飽和基導入用化合物残基の各成分に由来するピークを帰属したのち、各ピークの積分値から各成分の重量比を求め、ポリエステルセグメントとポリエーテルセグメントの比率を算出した。

【0048】GPC 条件：(1) 装置：日本分析工業社製 LC-08。(2) カラム：JAI GEL 社製 2H-1H。(3) 検出器：UV (254nm), RI (示差屈折計)。(4) 流量：3.3ml/min。(5) 溶媒：クロロホルム。

NMR 条件：(1) 装置：日本電子社製 JNM-GX 400。(2) 観測周波数：400MHz。(3) 観測幅：4,000Hz。(4) パルス：13.5μsec。(45°)。(5) 測定法：SGNON (Single pulses, Non-decoupling)。

【0049】比較製造例 1 不飽和ポリウレタンプレポリマー B の製造

ポリ (プロピレングリコールアジベート) ジオール (水酸基価 44.88) 0.16 モルとポリオキシエチレン (EO) - オキシプロピレン (PO) ブロック共重合体 ジオール (EO/PO モル比 1/4、水酸基価 44.88) 0.48 モルと触媒として BTL 0.32g を反応容器に入れよく混合した。そこに TDIO.75 モルを添加し、よく攪拌してから外温を 40℃ から 80℃ に昇温し、そのまま約 5 時間反応させたのち不飽和基導入用化合物であるポリ (オキシプロピレン) グリコールモノメタクリレート (分子量 380) を 0.93 モル添加しよく攪拌した。

【0050】約 2 時間反応させたところで反応を止め、不飽和ポリウレタンプレポリマー B を得た。この不飽和ポリウレタンプレポリマーは化学量論量を超える過剰な不飽和基導入用化合物を含んでいる。この不飽和ポリウレタンプレポリマーの数平均分子量は前記の GPC 法で測定した結果約  $2.3 \times 10^4$  であった。また、不飽和ポリウレタンプレポリマー中の、ポリエステルセグメントとポリエーテルセグメントの重量比率は前記の方法で求めた結果 1:3 であった。

【0051】製造例 2 不飽和ポリウレタンプレポリマー C の製造

ポリ (3-メチル-1,5-ペンタンジオールアジベート) ジオール (水酸基価 37.40) 0.27 モルとポリオキシエチレン (EO) - オキシプロピレン (PO) ブロック共重合体 ジオール (EO/PO モル比 1/4、

水酸基価 44.88) 0.32 モルと触媒として BTL 0.07g を反応容器に入れよく混合した。そこに TDIO.69 モルを添加し、よく攪拌してから外温を 40℃ から 80℃ に昇温し、そのまま約 4 時間反応させたのち不飽和基導入用化合物であるポリ (オキシプロピレン) グリコールモノメタクリレート (分子量 380) を 0.93 モル添加しよく攪拌した。

【0052】約 2 時間反応させたところで反応を止め、不飽和ポリウレタンプレポリマー C を得た。この不飽和ポリウレタンプレポリマーは化学量論量を超える過剰な不飽和基導入用化合物を含んでいる。この不飽和ポリウレタンプレポリマーの数平均分子量 Mn は前記の GPC 法で測定した結果約  $2.3 \times 10^4$  であった。また、不飽和ポリウレタンプレポリマー中の、ポリエステルセグメント a とポリエーテルセグメントの重量比率は前記の方法で求めた結果 1:1 であった。

【0053】比較製造例 2 不飽和ポリウレタンプレポリマー D の製造

ポリ (プロピレングリコールアジベート) ジオール (水酸基価 44.88) 0.32 モルとポリオキシエチレン (EO) - オキシプロピレン (PO) ブロック共重合体 ジオール (EO/PO モル比 1/4、水酸基価 44.88) 0.32 モルと触媒として BTL 0.32g を反応容器に入れよく混合した。そこに TDIO.75 モルを添加し、よく攪拌してから外温を 40℃ から 80℃ に昇温し、そのまま約 4 時間反応させたのち不飽和基導入用化合物であるポリ (オキシプロピレン) グリコールモノメタクリレート (分子量 380) を 0.93 モル添加しよく攪拌した。

【0054】約 2 時間反応させたところで反応を止め、不飽和ポリウレタンプレポリマー D を得た。この不飽和ポリウレタンプレポリマーは化学量論量を超える過剰な不飽和基導入用化合物を含んでいる。この不飽和ポリウレタンプレポリマーの数平均分子量は前記の GPC 法で測定した結果約  $2.3 \times 10^4$  であった。また、不飽和ポリウレタンプレポリマー中の、ポリエステルセグメントとポリエーテルセグメントの重量比率は前記の方法で求めた結果 1:1 であった。

【0055】実施例 1~5、比較例 1~2

前記製造例で製造した不飽和ポリウレタンプレポリマー A~D に表 1 に示す通りエチレン型付加重合性モノマー、光重合開始剤、その他の添加剤を加え、実施例 1~5、比較例 1~2 の各液状感光性樹脂組成物を得た。また、得られた組成物の評価は次のようにして行なった。なお、断りのないかぎり測定は 20℃ で行なった。

【0056】(1) トンネルの測定法：細線 (線幅 10.0~500μm) の両末端が同一のベタ図柄に結合し、しかも細線全体がベタ図柄の近傍 (1cm 以内) にあるような細線図柄 (図 1 参照) を含むネガフィルムを用い、旭化成工業株式会社製 APR 製版装置 AF 210E で、



表2に示した上部光源よりのバック露光と下部光源よりのレリーフ形成露光を施し、厚さ（支持体込み）が7mm、レリーフ深度が2.5mm（床部形成層（バック層）厚み4.5mm、支持体込み）の印刷版を製版した。製版された印刷版について、レリーフの中間位ないし床部形成層近辺に発生した空洞（トンネル）の有無を観察した。

【0057】（2）引張物性保持率：調合された液状感光性樹脂組成物を薄い保護フィルムを被せた厚さ4mmのソーダガラス板2枚の間に厚みが1mmになるようにスペーサーをかませて挟み込み、ガラス板上の照度が2.0mW/cm<sup>2</sup>の光源強度で30分間露光を施し、厚さ1mmのサンプル版を作成した。このサンプル版を用いてJIS K6301に準拠した方法で引張物性を測定した（以下、初期引張物性と呼ぶ）。次いで、サンプル版を50℃、80%相対湿度に設定した恒温恒湿槽に1ヵ月間放置し、取り出して20℃で1日静置したのち上記と同じ方法で引張物性を測定した（以下経時引張物性と呼ぶ）。

\*ぶ）。初期引張物性に対する経時引張物性の割合をパーセントで示し、引張物性保持率とした。

【0058】（3）硬度保持率：前記トンネルの測定法と同様の方法でべた画像を持つ厚さ（支持体込み）7mmのサンプル版を作成し、ショアA硬度を測定した（以下、初期硬度という）。測定はZwick自動硬度計（ASTM D2240）で行い、8kgの荷重を用いて測定開始後60秒後の値を求めた。次いで、サンプル版を50℃、80%相対湿度に設定した恒温恒湿槽に1ヵ月間放置し、取り出して20℃で1日静置したのち上記と同じ方法でショアA硬度を測定した（以下経時硬度と呼ぶ）。初期硬度に対する経時硬度の割合をパーセントで示し、硬度保持率とした。以上の方法により実施例1～5、比較例1～2の組成物について測定を行い、結果を表3にまとめた。

【0059】

【表1】

表1-1

液状感光性樹脂組成物	不飽和ポリウレタンプレポリマー		エチレン型付加重合性モノマー		光重合開始剤		その他の添加剤	
	種類	配合量 <sup>*1)</sup> (重量部)	種類	配合量 <sup>*2)</sup> (重量部)	種類	配合量 <sup>*3)</sup> (重量%)	種類	配合量 <sup>*3)</sup> (重量%)
実施例1	A	100	LMA PPMA TEGDMA TMPTMA	15 30 2.3 1.7	DMPAP BP	0.6 0.1	BHT	0.5
比較例1	B	100	同上		同上		同上	
実施例2	C	100	同上		同上		同上	
比較例2	D	100	同上		同上		同上	

【0060】

※ ※ 【表2】

表1-2

液状感光性樹脂組成物	不飽和ポリウレタンプレポリマー		エチレン型付加重合性モノマー		光重合開始剤		その他の添加剤	
	種類	配合量 <sup>*1)</sup> (重量部)	種類	配合量 <sup>*2)</sup> (重量部)	種類	配合量 <sup>*3)</sup> (重量%)	種類	配合量 <sup>*3)</sup> (重量%)
実施例3	C	100	LMA PPMA DEEHEA TEGDMA TMPTMA	6 15 25 2.3 1.7	DMPAP BP	0.6 0.1	BHT	0.5
実施例4	C	100	TEBEA PPMA LMA TMPTMA	20 4 4 2	同上		同上	

【0061】

【表3】

表 1 - 3

液状感光 性樹脂 組成物	不飽和ポリウレタン プレポリマー		エチレン型付加重合性 モノマー		光重合開始剤		その他の添加剤	
	種 類	配合量 <sup>*1)</sup> (重量部)	種 類	配合量 <sup>*2)</sup> (重量部)	種 類	配合量 <sup>*3)</sup> (重量%)	種 類	配合量 <sup>*3)</sup> (重量%)
実施例 5	C	100	OEHEA	50	DMPAP	0.6	BHT	0.5
			PPMA	5	BP	0.1		
			LMA	6				
			TEGDMA	2.3				
			TMPTMA	1.7				

(略号) LMA : ラウリルメタクリレート、PPMA : ポリプロピレングリコールモノメタクリレート (Mn400)

TEGDMA : テトラエチレングリコールジメタクリレート

TMPTMA : トリメチロールプロパントリメタクリレート

DEHEA : ジエチレングリコール-2-エチルヘキシルエーテルアクリレート

OEHEA : オクタエチレングリコール-2-エチルヘキシルエーテルアクリレート

TEBEA : トリエチレングリコールブチルエーテルアクリレート

DMPAP : 2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン

BP : ベンゾフェノン、BHT : 2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール

\* 1) 不飽和ポリウレタンプレポリマーの配合量にはプレポリマー製造時に用いた過剰の不飽和基導入用化合物は含まれていない。

\* 2) エチレン型付加重合性モノマーの配合量にはプレポリマー製造時に用いた過剰の不飽和基導入用化合物が含まれている。

\* 3) 配合量は不飽和ポリウレタンプレポリマーとエチレン型重合性モノマーの全量に対する割合を示す。

[0062]

\* \* 【表4】

表 2

液状感光性樹脂組成物	マスキング露光 (上部光源)		レリーフ形成露光 (下部光源)	
	照度 (*1) (mW/cm <sup>2</sup> )	露光時間 (sec)	照度 (*2) (mW/cm <sup>2</sup> )	露光時間 (sec)
実施例 1, 3, 4, 5 比較例 1	1.36	240	1.40	420
実施例 2 比較例 2	1.36	270	1.40	420

(\* 1) 上部ガラスを透過した紫外光の照度

(\* 2) 下部ガラスを透過した紫外光の照度

[0063]

40 【表5】

表 3

	不飽和ポリウレタン プレポリマー中の ポリエステルセグ メントの種類	ポリエステルセグ メントとポリエー テルセグメント の重量比	レリーフ深度 2.5 mmにおける トンネル発生の 有 無	引張物性 保 持 率 (%)	硬 度 保持率 (%)	反 発 弾 性 (%)
実施例 1	セグメント A	1 : 3	無 し	98	97	35
比較例 1	セグメント B	1 : 3	有 り (2 個)	78	80	33
実施例 2	セグメント A	1 : 1	無 し	97	97	29
比較例 2	セグメント B	1 : 1	有 り (4 個)	81	79	29
実施例 3	セグメント A	1 : 1	無 し	100	99	52
実施例 4	セグメント A	1 : 1	無 し	97	97	50
実施例 5	セグメント A	1 : 1	無 し	98	98	58

\*セグメント A : ポリ (3-メチル-1, 5-ペンタンジオールアジベート)  
 セグメント B : ポリ (プロピレングリコールアジベート)  
 ポリエーテルセグメント : ポリオキシエチレン-オキシプロピレシブロック共重合体

【0064】実施例1～5の組成物はトンネルの発生が認められなかったのに対し、比較例1～2の組成物はトンネルの発生が認められた。また、実施例1～5の組成物は引張物性保持率が97～100%、硬度保持率が97～99%と高かったのに対し、比較例1、2の組成物は引張物性保持率が78、81%、硬度保持率が80、79%と低かった。さらに実施例3～5の反発弾性は、実施例1と2が35%と29%であったのに対し、50～58%と高かった。

【0065】

【発明の効果】本発明の液状感光性樹脂組成物は、それを用いて製版するとレリーフにトンネル現象が発生しにくく、得られる印刷版は向上した耐久性を有し、レリーフ形成用、特にフレキソ段ボール印刷版製造用に有用で\*

\*ある。

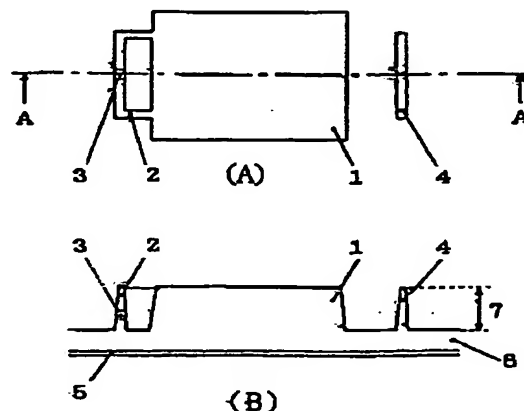
【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、トンネル現象の生じたレリーフを有する印刷版の1例を示す平面図 (A) 及び断面図 (B) である。

【符号の説明】

- 1 ベタ状レリーフ
- 2 1に両末端が結合し且つ全体が1の近傍にある様な細い線状レリーフ
- 3 トンネル現象によって生じた貫通孔
- 4 正常な細い線状レリーフ
- 5 支持体
- 6 床部形成層
- 7 レリーフ深度

【図1】



## フロントページの続き

(56) 参考文献 特開 平4-95959 (JP, A)  
特開 平3-157657 (JP, A)  
特開 昭63-90526 (JP, A)  
特開 昭54-93096 (JP, A)  
特開 平4-68014 (JP, A)

(58) 調査した分野(Int. Cl., DB名)  
G03F 7/00 - 7/18